

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Gota ASANO et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed July 28, 2003 : **Attorney Docket No. 2003_0904A**

METHOD OF MANUFACTURING POROUS
METAL PLATE AND ELECTRODE FOR
ALKALINE STORAGE BATTERIES

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450


Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the dates of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-224564, filed August 1, 2002, Japanese Patent Application No. 2002-231403, filed August 8, 2002, and Japanese Patent Application No. 2002-229764, filed August 7, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Gota ASANO et al.

By 
Charles R. Watts
Registration No. 33,142
Attorney for Applicants

CRW/asd
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
July 28, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月 1日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-224564

[ST.10/C]:

[JP2002-224564]

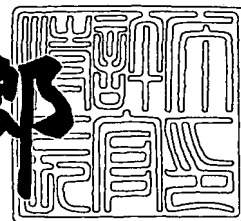
出 願 人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3032620

【書類名】 特許願

【整理番号】 2260040005

【提出日】 平成14年 8月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/26

H01M 4/80

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 浅野 剛太

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 三栗谷 仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 渡辺 清人

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板と電極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スポンジウレタンを発泡する工程と、スポンジウレタンをピーリングする工程と、スポンジウレタンにニッケルメッキを施す工程と、スポンジウレタンを研磨加工する工程と、スポンジウレタンを焼成して除去する工程とを備えたアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法。

【請求項 2】 前記ピーリングする工程でスポンジウレタンの厚みを 1.4 ～ 2.0 mm にする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法。

【請求項 3】 前記研磨加工する工程でスポンジウレタンの厚みを 0.5 mm ～ 1.0 mm にする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法。

【請求項 4】 前記 3 次元発泡基板の厚みは 0.2 mm ～ 0.8 mm にする請求項 1 記載のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法。

【請求項 5】 スポンジウレタンを発泡する工程と、スポンジウレタンをピーリングする工程と、スポンジウレタンにニッケルメッキを施す工程と、スポンジウレタンを研磨加工する工程と、スポンジウレタンを焼成して除去し、アルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板を作製する工程と、前記基板に水酸化ニッケルを主成分とした活物質と水との混練ペーストを充填して乾燥する工程とを備えたアルカリ蓄電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ蓄電池に使用する正極用発泡基板に関するものであり、特に基板厚みを薄くし、芯材占有体積を減少させることにより高容量化、及び同体積で極板対向面積を増加させることで出力性能が向上するとともに、基板薄型化により切断加工時のバリと極板群巻回時に発生するクラックを抑制するため、正・負極間の内部短絡を低下させるものである。

【0002】

【従来技術】

近年、機器のポータブル化、コードレス化が急速に進む中、これらの電源として小型且つ、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高まりつつある。市場では、とくに高容量で、安価な二次電池が要望されている。このため、ニッケル-水素蓄電池やニッケル-カドミウム蓄電池などに代表されるアルカリ蓄電池のコストダウンと市場での信頼性向上が強く要望されている。

【 0 0 0 3 】

従来、このようなアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケルを主活物質とする正極板と負極板と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を金属製電池ケースに収納し、この極板群にアルカリ電解液が所定量注入された後、電池ケース上部を正・負いずれか一方極の端子を兼ねた封口板で密閉して構成される。

【 0 0 0 4 】

ここでの正極板は、水酸化ニッケルを主活物質とし、水と水溶性の結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、これをニッケルからなるスポンジ状基板に充填して乾燥後、プレスして厚みを均一にするとともに活物質の充填密度を高め、小径のローラ間を通過して正極板の柔軟処理をしたものであるが、上記、構成時にクラックを生じながら巻回されており電池の容量が大きくなる程、この傾向は顕著になる。

【 0 0 0 5 】

電池を大電流放電させるためには、巻回時の正極板と負極板の対向する面積を増加させる必要があり、これに伴い使用する芯材量も増加する。この正・負極板の巻回時に発生するクラックを抑制するために、従来は図3に示すようにウレタンの発泡時に気泡が抜ける方向と極板群の巻回方向が垂直方向になるようにピーリングをする方法が取られていた。（特開平3-226969号公報）

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来の材料を用いた正極板、特に容量レベルの高いものは、その柔軟度が十分ではないため、巻回時に巻回軸芯側である電極板の内周側は圧縮され、反対に外周側は伸長されるため、特に、外周側においてクラックが生じる。このクラ

ックがセパレータを貫通して負極板と接触し、内部短絡を発生させるという問題があった。

【 0 0 0 7 】

また、正極発泡基板の基材であるスポンジウレタンはピーリングする際、ポリウレタンの成形加工機であるすき機的能力限界により 1 mm 以下の厚みにすることができないため、それ以下の厚みの芯材を得ることができない。そのため、それ以下の厚みの芯材を使用するには、2 次元芯材（パンチングメタル等）を使用せざるを得なかった。

【 0 0 0 8 】

この 2 次元芯材を用いて単に活物質を塗布した場合には、活物質との導電網が十分に形成されないために電池特性を引き出すことが困難となる。また 1 mm 以上の発泡基板をそれ以下に圧延すると骨格が破断したり、表面の空孔が塞がれ、活物質混練ペーストの浸透が悪くなったりすることがあった。

【 0 0 0 9 】

本発明は、上記の課題を解決するとともに、特に芯材体積増加によるコストアップと電極中の芯材体積増加による活物質占有体積の減少、つまり電池容量が減少することのない、高容量、高出力アルカリ蓄電池用電極とそれを用いた電池を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

上記、目的を達成するために本発明のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造法は、下記①～⑥の各工程を備えた製造法とした。

【 0 0 1 1 】

この際、下記、ピーリングする工程でスポンジウレタンの厚みを 1. 4 ～ 2. 0 mm に、

研磨加工する工程でスポンジウレタンの厚みを 0. 5 ～ 1. 0 mm に、

3 次元発泡基板の厚みは 0. 2 ～ 0. 8 mm である事が好ましい。

【 0 0 1 2 】

①スポンジウレタンを発泡する工程。

【 0 0 1 3 】

②スポンジウレタンをピーリングする工程。

【 0 0 1 4 】

③スポンジウレタンにニッケルメッキを施す工程。

【 0 0 1 5 】

④スポンジウレタンを研磨加工する工程。

【 0 0 1 6 】

⑤スポンジウレタンを焼成して除去し、アルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板を作成する工程。

【 0 0 1 7 】

⑥前記基板に水酸化ニッケルを主成分とした活物質と水との混練ペーストを充填して乾燥する工程。

【 0 0 1 8 】

また、前記スポンジウレタンを発泡する工程の前にスポンジウレタンを硬化させるとスポンジウレタンのピーリングや、スポンジウレタンを研磨加工することが容易になるので好ましい。このスポンジウレタンを硬化させる方法としては、例えば重量の割合で、スポンジウレタン 1.5 に対してエポキシ樹脂 2 ～ 4 の割合で混合させると十分な硬化度合いになり好ましい。

【 0 0 1 9 】

上記、製造法の場合は②の工程の後に③、④の工程を経て基板を製造。すなわち発泡させたスポンジウレタンをピーリングした後、ニッケルメッキを施し、研磨する事も、あるいは上記④の工程の後に③の工程を経て基板を製造。すなわち発泡させたスポンジウレタンをピーリングした後、研磨し、ニッケルメッキを施す事も可能である。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

本発明のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法は、スポンジウレタンを金属触媒液に含浸後、ニッケル溶液中で電流を流し、前記スポンジウレタンに発泡形状を維持した状態でポリウレタンの成形加工機であるすき機にてピーリング

し、ニッケルメッキを施す。このスポンジウレタンを研磨機で研磨加工し、焼成してスポンジウレタンを除去し、3次元の発泡ニッケル基板を作製する方法である。

【 0 0 2 1 】

この発明により、従来の発泡基板に比べて極めて薄型の3次元多孔質基板を作製することができ、活物質混練ペースト充填時の長手方向に掛かるテンションに絶えることができる上に、従来のニッケル密度以下でも生産が可能となる。したがって、芯材体積を従来の 400 g/m^2 から 200 g/m^2 と半減することが可能となり、その分、極板長さを延長してもコストアップにならないという利点が生じる。

【 0 0 2 2 】

本発明のアルカリ蓄電池用電極の製造法は、スポンジウレタンを発泡する工程と、スポンジウレタンをピーリングする工程と、スポンジウレタンにニッケルメッキを施す工程と、スポンジウレタンを研磨加工する工程と、スポンジウレタンを焼成・除去してアルカリ蓄電池用3次元発泡基板を作製する工程と、前記基板に水酸化ニッケルを主活物質とし、水との混練ペーストを充填して乾燥する工程とを備えた製造法である。

【 0 0 2 3 】

本発明で製造されたアルカリ蓄電池用電極を正極板として用い、水素吸蔵合金を塗着した芯材からなる負極板とセパレータとを渦巻状に巻回して極板群を構成することによって、従来の製造法で得られた正極板を用いるよりも、巻回時に正極板の、主に外周側に発生するクラックや正極板切断端部のバリがセパレータを貫通して負極と接触し、内部短絡を引き起こすという現象を著しく減少させることができる。

【 0 0 2 4 】

上記のスポンジウレタンを用いた発泡基板にて製造した正極板は、特に高容量化、高出力化技術に寄与する。一般的に正極板と負極板が巻回方向に対向する面積が大きいほど出力特性は向上する。

【 0 0 2 5 】

【実施例】

以下に、本発明の具体例を説明する。

【0026】

1 インチ当たり 55 個の連続気孔を有する厚さ 1.6 mm のウレタン発泡体をグラインダー式研磨機にて厚さ 0.8 mm まで研磨後、塩化パラジウム溶液に浸漬し、更にニッケルメッキ溶液中で電流を流し 200 g/m^2 となるようにニッケルメッキを行った。次にこの多孔体を水素ガス中 1000°C で焼成し、本発明の実施例におけるニッケル発泡基板 1 を得た。

【0027】

また、1 インチ当たり 55 個の連続気孔を有する厚さ 1.6 mm のウレタン発泡体を塩化パラジウム溶液に浸漬し、更にニッケルメッキ溶液中で電流を流し 600 g/m^2 となるようにニッケルメッキを行った。次にこの多孔体をグラインダー式研磨機にて厚さ 0.8 mm、密度 300 g/m^2 まで研磨した後、水素ガス中 1000°C で焼成し、本発明の実施例におけるニッケル発泡基板 2 を得た。

【0028】

次に、水酸化ニッケル 100 重量部に対し、結着剤としてカルボキシメチルセルロース 0.2 重量部と、全ペーストの 25 重量% となるように水を加え練合してペースト状活物質を作製した。

【0029】

このペースト状活物質を上記ニッケル発泡基板 1 に充填して乾燥した後、プレスして充填密度を高め、幅 43.7 mm、厚み 0.2 mm、長さ 143 mm の本発明の実施例における正極板 1 を作製した。

【0030】

同様にペースト状活物質を上記ニッケル発泡基板 2 に充填して乾燥した後、プレスして充填密度を高め、幅 43.7 mm、厚み 0.3 mm、長さ 113 mm の本発明の実施例における正極板 2 を作製した。

【0031】

この正極板 1 と、水素吸蔵合金粉末をパンチングメタルからなる芯材に塗着した、幅 43.7 mm、厚さ 0.2 mm、長さ 204 mm の負極板と、この両者間

に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を鉄にニッケルメッキした電池ケースに挿入し、アルカリ電解液を注入した後、電池ケースの上部を、正極端子を兼ねた封口板で密閉して、AAサイズで公称容量2000mAhのニッケル-水素蓄電池Aを作製した。

【0032】

同様に正極板2と、水素吸蔵合金粉末をパンチングメタルからなる芯材に塗着した、幅43.7mm、厚さ0.2mm、長さ204mmの負極板とこの両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を鉄にニッケルメッキした電池ケースに挿入し、アルカリ電解液を注入した後、電池ケースの上部を、正極端子を兼ねた封口板で密閉して、AAサイズで公称容量2000mAhのニッケル-水素蓄電池Bを作製した。

【0033】

更に、1インチ当たり55個の連続気孔を有する厚さ1.6mmのウレタン発泡体を塩化パラジウム溶液に浸漬し、ニッケルメッキ溶液中でメッキを行い、次に、この多孔体を水素ガス中1000℃で焼成して得たニッケル発泡基板に水酸化ニッケル100重量部に対し、結着剤としてカルボキシメチルセルロース0.2重量部と、全ペーストの25重量%となるように水を加え練合してペースト状活物質を充填・乾燥した後、プレスして充填密度を高め、幅43.7mm、厚み0.8mm、長さ75mmの従来の正極板3を作製した。

【0034】

この正極板3と、水素吸蔵合金粉末をパンチングメタルからなる芯材に塗着した、幅43.7mm、厚さ0.4mm、長さ107mmの負極板と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を鉄にニッケルメッキした電池ケースに挿入し、アルカリ電解液を注入した後、電池ケースの上部を、正極端子を兼ねた封口板で密閉して、AAサイズで公称容量2000mAhのニッケル-水素蓄電池Cを作製した。

【0035】

上記の電池A, B, Cをそれぞれ10000個ずつ作製した。

【0036】

なお、実施例の正極板 1, 2 と従来例の正極板 3 の正・負極間の内部短絡を検査する為、電池 A, B, C のそれぞれに初期の充放電を施し、24 時間 20℃で放置後、端子電圧が 1.20～1.35 V の電池を良品の検査基準として、A, B, C の電池をそれぞれ 10000 個ずつ電圧検査した。実施例の電池 A, B は 10000 個全て 1.25～1.28 V の電圧の範囲であるのに対し、従来例の電池 C は、検査基準内の電圧の範囲の電池以外に 1.20 V より低い電圧の電池が 5 個も発生した上に、0.10 V の電池電圧のものが 1 個あった。

【0037】

この従来例の電池 C の電圧不良品を分解して調査すると、正極板 3 の外周側においてクラック又は端部のバリが発生しており、これがセパレータを突破り負極板と接触して内部短絡を引き起こしていた。

【0038】

この従来例では、正極板 3 を巻回する時に巻回軸芯の内側は圧縮され、反対に外周側は伸長される。このときに、正極板に十分な柔軟性がないために、正極板の外周側は、伸長されたときにクラックが発生したものである。また、端部の切断バリについては通常切断歯は厚み方向に入りにくいいため、伸長しながら切断することとなる。特に発泡基板の場合は切断部にランダムな破断骨格が露出するため厚みが薄い極板程切断歯が均一に入り端部が平滑化する傾向となる。

【0039】

さらに、電池 A, B, C の放電特性を比較した図を図 2 に示す。前述した通り正極板と負極板の対向面積が大きいほどハイレート放電特性に優れ、顕著に特性差が見られた。

【0040】

また、対向面積を小さくしてもニッケルの目付重量を大きくすれば放電レート特性は、ほぼ同等を維持できることも確認できた。

【0041】

ここで電池 A は充電時の内部圧力の上昇度合が小さいことからまだ残空間に余裕があることが分かる。このため活物質をさらに補い電池 A を更に高容量化することも可能となる。

【 0 0 4 2 】

【発明の効果】

以上のように本発明のアルカリ蓄電池用電極は、従来にない薄型化極板であるため、巻回時の正極板クラックを防止することができ、且つ端部のバリ発生も抑制することができる。

【 0 0 4 3 】

また、この正極板を用れば低コストで更に高容量、高出力のアルカリ蓄電池を設計することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法を示す模式図

【図 2】

実施例、従来例電池の放電特性を比較した図

【図 3】

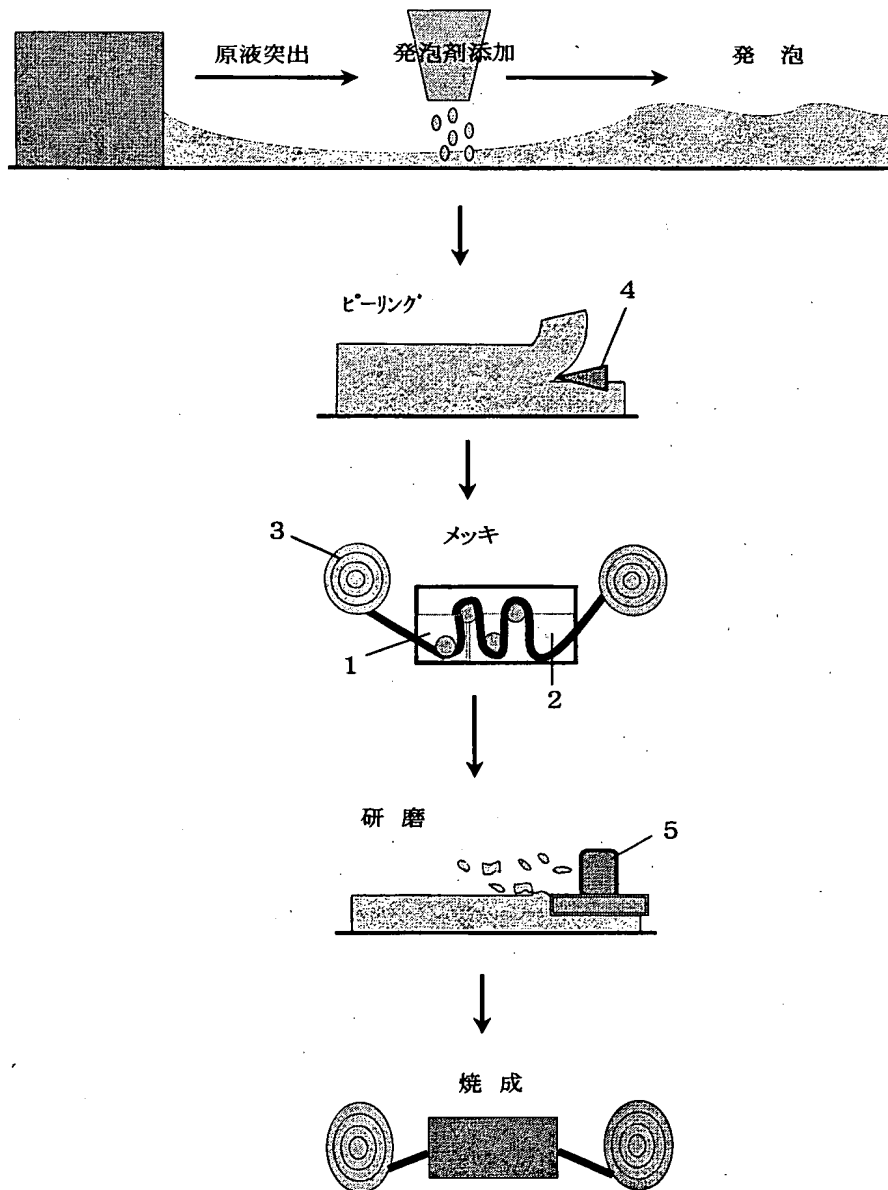
従来のアルカリ蓄電池用 3 次元発泡基板の製造方法を示す模式図

【符号の説明】

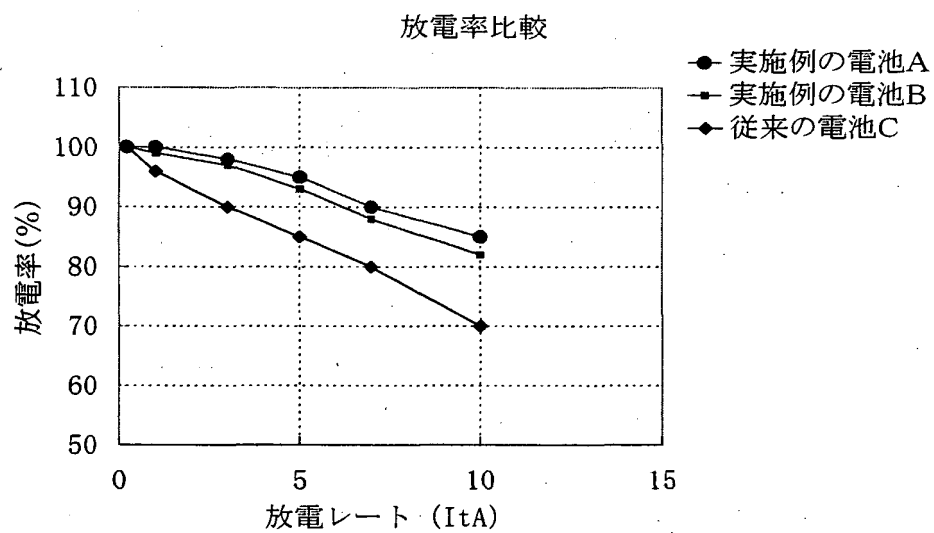
- 1 塩化パラジウム溶液
- 2 ニッケルメッキ溶液
- 3 スポンジウレタン
- 4 すき機
- 5 研磨機

【書類名】 図面

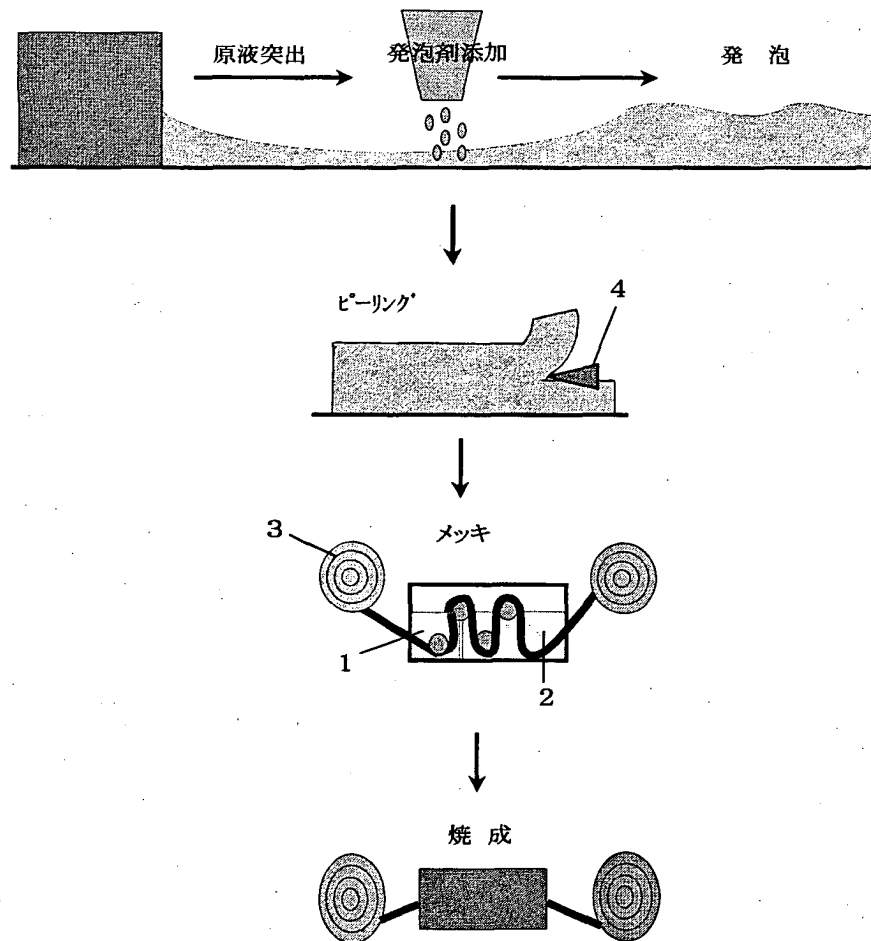
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極発泡基板の基材であるスポンジウレタンはピーリングする際、ポリウレタンの成形加工機であるすき機的能力限界により 1 mm 以下の厚みにすることができないが、それ以下の厚みの芯材を得ることを目的とする。

【解決手段】 ピーリング後のスポンジウレタンに、研磨加工を施す事により、厚さ 1 mm 以下のスポンジウレタンを得る事が出来る。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社